

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-190873

(43)Date of publication of application : 22.07.1997

(51)Int.Cl.

H05B 3/12

H05B 3/20

(21)Application number : 08-000183

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND
CO LTD

(22)Date of filing : 05.01.1996

(72)Inventor : HIGASHIYAMA KENJI

(54) MANUFACTURE OF SHEET HEATER UNIT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sheet heater unit having a positive resistance-temperature characteristic with excellent safety, by specifying the mixture material, and the coating and the baking conditions.

SOLUTION: At first, a carbon powder a metal membrane is coated, and a silicon resin are mixed with an organic solvent. The resultant mixture is coated on at least a pair of electrodes formed on the surface of a heat resisting insulating base making a part of the electrodes is superposed, so as to form a coat for heating. Then, it is baked at 250 to 450° C. As a result, since the substance coating a metal indicating the positive resistance-temperature characteristic, on the carbon powder indicating the negative resistance-temperature characteristic essentially, is used to the conductive particles, the electric resistance is smaller in the coating metal film side, and the majority of current flows to this side. Consequently, the resistance-temperature characteristic indicates the positive property by showing the characteristic of the metal film mainly, and it can be used as a safe heater unit generating no abnormal heating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-190873

(43)公開日 平成9年(1997)7月22日

| | | | | | |
|---------------------------|------|--------|---------|------|--------|
| (51)Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | | 技術表示箇所 |
| H 0 5 B | 3/12 | | H 0 5 B | 3/12 | Z |
| | 3/20 | 3 7 9 | | 3/20 | 3 7 9 |

審査請求 未請求 請求項の数 3

OL

(全7頁)

(21)出願番号 特願平8-183

(22)出願日 平成8年(1996)1月5日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 東山 健二

香川県高松市古新町8番地の1 松下寿電子
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54)【発明の名称】面状発熱体の製造法

(57)【要約】

【課題】 炭素粉末を導電粒子に用いた面状発熱体の改良に関するものであり、さらに詳細に述べると、従来の前記発熱体の抵抗-温度特性が、NTC特性であったものを安全性に優れたPTC特性の発熱体の製造法を提供するものである。

【解決手段】 金属薄膜がコーティングされた炭素粉末と、絶縁性あるいは半導体性粉末と金属薄膜がコーティングされて無いグラファイト粉末と、シリコン樹脂ウニスと、有機ビヒクルとを混合し、該混合物を耐熱性絶縁性基板面に塗布乾燥後、250℃～450℃の範囲で焼結した発熱体被膜を有する面状発熱体を形成する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属薄膜がコーティングされた炭素粉末とシリコン樹脂を、有機溶剤と混合してなる混合物を、耐熱性絶縁性基体の表面に形成された少なくとも1対の電極にその一部が重なるように塗布し、発熱体用被膜を形成し、次いでこれを250℃～450℃の温度で焼成することを特徴とする零或は正の抵抗-温度特性を有する面状発熱体の製造法。

【請求項2】 金属薄膜がコーティングされた炭素粉末とシリコン樹脂を、有機溶剤と混合してなる混合物に、1種または2種以上の絶縁性あるいは半導体性粉末を添加し、該混合物を耐熱性絶縁性基体の表面に形成された少なくとも1対の電極にその一部が重なるように塗布し、発熱体被膜を形成し、次いでこれを250℃～450℃の温度で焼成することを特徴とする零或は正の抵抗-温度特性を有する面状発熱体の製造法。

【請求項3】 金属薄膜がコーティングされた炭素粉末とシリコン樹脂を、有機溶剤と混合してなる混合物に、金属薄膜がコーティングされていない炭素粉末を添加、混合し、該混合物を耐熱性絶縁性基体の表面に形成された少なくとも1対の電極にその一部が重なるように塗布し、発熱体被膜を形成し、次いで250℃～450℃の温度で焼成することを特徴とする零或は正の抵抗-温度特性を有する面状発熱体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は抵抗-温度特性が零或は正の特性を有する面状発熱体の製造法に関するものである。さらに詳細に述べると、炭素粉末を主体とした導電粒子を用いる面状発熱体の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、面状発熱体は電気カーペット、セラミックファンヒーター等民生用機器や配管、タンクの保温等の産業用の熱源として広く使用されており、そのうち民生用としての将来は、その薄さの特徴を生かした壁や床暖房等としての応用が検討されている。その構造は発熱部、温度制御部および過熱したときの電源を断つ安全装置部より構成されている。面状発熱体を大別すると、1) 導電性粒子を熱可塑性樹脂中にブレンドしたものをシート状に成形したもの、2) 導電性粒子をシリコン樹脂やフリットガラスと混合し、有機ビヒクルを混ぜ耐熱性絶縁性基材上に塗布し焼成したもの、3) チタン酸バリウムやチタン酸鉛酸バリウム等の成形体を焼成したそのもの自体が正の抵抗-温度特性（PTC特性）を示す発熱体や、4) 耐熱性絶縁性基材上にエッチング法等でパターンニングした金属薄膜を張り付けたもの等がある。

【0003】 すなわち、1) のものは、特公昭54-13625などに開示されているように、ポリエチレンや

(2)

特開平9-190873

2

ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂にカーボンブラックをブレンド・混練し、シート状あるいは線状等に成形したもので、樹脂中にカーボン粒子が物理的に配合され物理的接触のみで導通が得られているようである。導電粒子であるカーボンと熱可塑性樹脂との熱膨張係数は樹脂のほうが極端に大きく、かつ、樹脂はガラス転移点以上でさらに大きい熱膨張係数を示すため、ブレンドされたカーボン粒子の間隔が温度の上昇と共に広がり、ガラス転移点より上ではその広がりが加速されるため抵抗値が大きくなり顕著なPTC特性を示し、その温度前後で発熱体に電流が流れなくなり、自己温度制御特性をもっているため、それらのものは電気毛布、ホットカーペット等の商品として広く実用化されている。

【0004】 また、2) のものは、例えば特公昭58-15913に開示されているものがあり、その詳細はシリコン樹脂ワニスにグラファイト粉末、有機溶剤、流動性調整材等を混合し、耐熱性絶縁性基材上に塗布し、250℃～450℃で3時間焼成し製造する方法が記述されている。記述内容では表面温度が200℃～360℃までの面状発熱体で作成出来ると示されており、各種基材に強固に接合されており、抵抗値の安定性も良いと明記されている。また、特公昭38-17827には、ホーロー被覆軟鋼板の絶縁性基板等上に黒鉛または金属チタン或はその混合物とフリットガラスを混合、ペースト化し、前記絶縁性基材上に塗布、焼成、その上に絶縁保護の目的で透明性のホーローを施した構造のものが開示されている。また、公知のものとしては99%～94%アルミナ基板上に、銀・パラジウム粉末或は酸化ルテニウム粉末とガラスフリット及び有機溶剤を混合し、ペースト化したものをスクリーン印刷法で印刷し焼成して発熱体を形成し、その上に絶縁保護のため前記フリットガラスより低軟化点のガラスを印刷・焼成する構造の厚膜法が一般的に知られており、特殊な面状加熱装置として使用されているようである。しかし、熱転写印刷方式プリンターのインクシートからインクを紙に転写するためのヒーター、即ちサーマルヘッドには前記厚膜方式の面状発熱体を使用され、大量に生産され各種熱転写プリンターのキーデバイスとなっている。

【0005】 また、3) の焼結体自体が発熱体であり、かつ、PTC温度特性を持つチタン酸バリウム系素子は、該素子のキューリー点以上の温度で抵抗値が極端に上昇する特異な温度抵抗値特性を有しており、かつ、そのキューリー点がチタン酸バリウム中のバリウムをストロンチウム、カルシウム或は鉛等で部分的に置換することにより常温付近から300℃位まで変化制御できるため、洗濯機の乾燥機、布団乾燥機、温風ヒーター等の各種熱源に広く用いられている。4) のものはステンレス薄板やアルミニウム薄板をエッチング法や、機械的プレス法で細い線幅のパターン状に成形し、それを絶縁処理を施したアルミニウム板やホーロー基板等にシリコン樹

3

脂や無機接着材で張り付けたものが開発されており、一部掘こたつの補助ヒーターとして商品に応用されたものが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記した従来の種々の構成の面状発熱体は多くの課題を抱えている。すなわち前記1)記載の熱可塑性樹脂にカーボンブラックをブレンドし成形したものは、熱可塑性樹脂とカーボンブラックとの熱膨張係数の差が大きく、かつ、樹脂のガラス転移点以上の温度では急激に膨張が大きくなるため、発熱体の温度上昇とともに樹脂中のカーボンブラック粒子同士の接触が離れてゆき、抵抗値が大きくなる。即ち、PTC特性を有するという優れた特徴をもち、安全性の大きい発熱体といえる。しかし、本構成の発熱体は熱可塑性樹脂を媒体に用いているため、発熱温度に制限があり、実用的には80～100℃が限界であるといわれており、より高温を必要とする暖房用、乾燥用等には能力不足であり利用範囲が大幅に制限される。また、2)で記述した特公昭58-15913、グラファイト粉末をシリコン樹脂に混合、焼成したもの、および特公昭38-17827、グラファイト粉末とフリットガラスを混合し焼成したものは、導電粒子であるカーボン自身の抵抗温度係数が負(結晶黒鉛a軸: $90 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 、c軸: $-400 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 、多結晶黒鉛: $-10 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$)であるため、負の温度-抵抗値特性(NTC特性)を有するものである。

【0007】NTC特性を示す発熱体に電源を供給すると、温度上昇とともに発熱体の抵抗値が低下してゆき、その結果電流が温度上昇とともに増大し、発熱体はさらに温度上昇をするという悪循環を繰り返し、温度制御しているセンサーが故障した場合には発熱体が暴走し発熱体が焼き切れる。これは安全性という面からみると火災の原因となり、商品を提供する側からは最も重大な欠点であり、一般的な発熱体として難点がある。また、サーマルヘッドに使われている銀・パラジウム或は酸化ルテニウム系発熱体を用いたものは、96%アルミナ基板に適合できる熱膨張係数の発熱体であるため、より熱衝撃に強い基板(熱膨張係数が小さい基板、例えば結晶化ガラス基板: $13 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)に前記ペーストを適用すると、前記ペースト中の銀、パラジウムとの熱膨張係数の差が大きくなるため、発熱抵抗体膜にマイクロクラックが発生し、使用中に抵抗値が徐々に増加し初期の温度を示さなくなる。96%アルミナ基板は基板内の温度分布の最大部と最小部間の温度差が約100℃以上になると基板が割れることがあり、特に表面温度250℃以上の面状発熱体の基板としては安全面で課題がある。

【0008】また、3)に示したチタン酸バリウム系焼結体は、それ自体で自己温度制御でき、かつ、常温からの昇温時はNTC特性を示すのが一般的なので、瞬時に多大の電流が流れキュリー点の温度に達すると急峻な

(3)

特開平9-190873

4

PTC特性を示し温度上昇をストップし、そのキュリー一点付近で自己温度制御するという優れた特性を有しているが、その焼結体のサイズが小さく、広い面積の面状発熱体に適用するためには、多数個の素子を並べる必要があり、非常に高価なものとなり民生用の面状発熱体には不向きである。また、120℃以上のキュリー一点をもってゆくためにはバリウムの一部を鉛で置換しなければならず、250℃程度であれば30モル%も置換しなければならず、環境汚染上難点がある。

【0009】また、前記4)に示した金属箔を抵抗パターンに加工し、耐熱性絶縁性基板に張り付けた構造のものは、使われている金属箔がアルミニウムやステンレススチールがほとんどであり、金属の熱膨張係数が大きいため基板はホーロー鋼板がほとんどであり、ピンホールが無いホーローコーティングが難しく量産化されていないのが現状と思われる。絶縁性セラミックス基板等は、金属箔との熱膨張係数が遠いすぎ張り付けが困難である。また、ポリエチレンテレフタレート(PET)の薄板でアルミ箔パターンをサンドイッチした面状発熱体が商品化されているが、最高温度50～60℃が限界であり利用できる範囲が大きく制限されている。本発明は前記した種々の問題があるなかで特に、炭素粉末を導電粒子に用いる面状発熱体の改良に関し、温度-抵抗値特性が正の発熱体の製法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような従来の問題点を解決するため、本発明の面状発熱体の製造法は、金属薄膜がコーティングされた炭素粉末とシリコン樹脂を、有機溶剤と混合してなる混合物を、耐熱性絶縁性基体の表面に塗布し、次いでこれを250℃～450℃の温度で焼成して、表面に発熱体被膜を有する零或は正の抵抗-温度特性の発熱体を得るものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、金属薄膜がコーティングされた炭素粉末とシリコン樹脂を、有機溶剤と混合してなる混合物を、耐熱性絶縁性基体の表面に形成された少なくとも1対の電極にその一部が重なるように塗布し、発熱体用被膜を形成し、次いでこれを250℃～450℃の温度で焼成することを特徴とする零或は正の抵抗-温度特性を有する面状発熱体の製造法であり、本質的に負の抵抗-温度特性を示す炭素粉末の表面に正の抵抗-温度特性を示す金属を薄くコーティングされた炭素粉末を導電性粒子に用いるため、コーティングした金属膜のほうで電気抵抗が低く電流は大部分金属膜を流れるため、抵抗-温度特性は金属膜の特性が主体的に現れコーティングした金属材料の温度特性により数百～数千ppmのPTC特性を示す発熱体を提供することが可能となる。さらに、炭素粉末表面にコーティングされた金属膜は薄いため、その粒子の熱膨張係数は炭素粉末の値をほぼ示し、耐熱衝撃性の大き

5

い基板（例えばセラミックス）としての絶対条件は熱膨張係数が小さいことであるため、熱膨張係数の小さい炭素粉末を用いることは基板の熱膨張係数に近付けることとなり、熱衝撃による発熱体膜の剥離やマイクロクラックを発生させない電氣的に安定した面状発熱体を提供することができる。

【0012】また、請求項2に記載の発明は、金属薄膜がコーティングされた炭素粉末とシリコン樹脂を、有機溶剤と混合してなる混合物に、1種または2種以上の絶縁性あるいは半導体性粉末を添加し、該混合物を耐熱性絶縁性基体の表面に形成された少なくとも1対の電極にその一部が重なるように塗布し、発熱体被膜を形成し、次いでこれを250℃～450℃の温度で焼成することとを特徴とする等或は正の抵抗-温度特性を有する面状発熱体の製造法であり、金属膜をコーティングした炭素粉末とシリコン樹脂との混合比を変えるか、金属膜をコーティングした炭素粉末とシリコン樹脂との混合物に、さらに絶縁性の粉末を添加した混合物と有機溶剤でペースト化したものを耐熱性基板に塗布、焼成したものは、発熱体の抵抗値を変えることができ、かつ、抵抗-温度特性はPTC特性を保った状態で種々のワット数の発熱体を提供することができる。

【0013】さらに、請求項3に記載の発明は、金属薄膜がコーティングされた炭素粉末とシリコン樹脂を、有機溶剤と混合してなる混合物に、金属薄膜がコーティングされてない炭素粉末を添加、混合し、該混合物を耐熱性絶縁性基体の表面に形成された少なくとも1対の電極にその一部が重なるように塗布し、発熱体被膜を形成し、次いで250℃～450℃の温度で焼成することとを特徴とする等或は正の抵抗-温度特性を有する面状発熱体の製造法であり、無コーティングの炭素粉末を添加したペーストより形成した発熱体は、添加する炭素粉末の量を金属コーティングした炭素粉末に対して増やしてゆくに從って、炭素自体の持つ負の抵抗-温度特性が加味され抵抗-温度特性値が小さくできる事が可能となり、目的とする発熱体の特性に併せてPTC特性を調整することができる。

【0014】（実施の形態）以下本発明を詳細に説明する。シリコン樹脂と金属コーティングされたグラファイト粉末とを混合し、これにビヒクル（有機溶剤、粘度調整剤、分散剤、チクソ性剤等を混合したもの）を加え3本ロール混練機で混合しペーストを調整する。前記シリコン樹脂としてはシリコン樹脂ワニス、例えば東芝シリコン（株）製「TSR-116」があり、50%がシリコン樹脂である。このシリコン樹脂製ワニスはトルエンやキシレンで希釈することができる。ペーストの粘度調節はトルエンやキシレンで行うより前記ビヒクルを用いるほうがよい。なぜならば、トルエン等で粘度調節すると基板に塗布するとき粘着性が無くなり、スクリーン印刷などしたときには基板にペーストが転写されず、スク

(4)

特開平9-190873

6

リーンについてままとなり塗膜形成ができない。グラファイト粉末に金属コーティングする方法は種々あり、例えば無電解メッキ法、スパッター法、金属溶射法などがあり、コーティングする金属としては、グラファイトより電気伝導性がよく、空気中で安定なものがよく、具体的には銀、金、白金、ニッケル、コバルト、クロムあるいはチタンなどがよい。本実施の形態では Novament Coated Graphite-60（商品名）を用いた。本材料はグラファイトの表面にニッケルをコーティングしたものであり、平均粒径は約100μm、密度 1.6 g/cm³、表面抵抗 0.5 Ω/square の材料である。

【0015】さらに発熱体の抵抗値を調節するために、1種或は2種以上の絶縁性あるいは半導体性の粉末を加えた。このような粉末としては酸化珪素、酸化チタン、酸化ニッケル、酸化ルテニウム、酸化銅あるいは導電性を有する金属の窒化物（TiN、ZrN etc）、炭化物（TiC、ZrC etc）、珪化物（MoSi₂、TiSi₂ etc）が有用である。また、抵抗-温度特性調整用にはグラファイト粉末を加えた。本実施の形態では日本黒鉛（株）製グラファイトHAG-15を用いた。前記した材料を混合し調整したペーストは、耐熱性絶縁性基材、例えば、石英ガラス、低熱膨張係数結晶化ガラス、パイレックスガラス、セラミックス基板（アルミナ、ムライト、ステアタイト等）などの表面に塗布される。塗布方法としては、刷毛塗り、スプレー吹き付け、浸せきあるいは印刷法等があるが、本実施の形態では板厚200μmの金属マスクを用いたスクリーン印刷機で印刷し製造した。ペーストを印刷した基板は120～150℃の乾燥機で10分乾燥し、電気炉で250℃～450℃の範囲で焼成した。このようにして製造された発熱体膜は基材と強固に接合されており、温度サイクルにおいても剥離やマイクロクラックは生じなかった。また、抵抗-温度特性はPTC特性を示し、数百～数千ppmの範囲で調整できた。また、金属コーティングされた炭素粉末の粒径は、5～150μm程度が発熱体用抵抗材として最適であった。5μm以下だと炭素に対して金属の比率が大きくなり、主に金属の物理的特性を示し不適當であった。また、150μm以上だとペースト化が困難で、かつ、印刷しづらくなる。以下、本発明を実施例に従って詳細に説明する。

【0016】（実施例1）金属ニッケルがコーティングされたグラファイト粉末（Novament Nickel Coated Graphite-60）、シリコン樹脂ワニス（東芝シリコン（株）商品名TSR-116）及び有機ビヒクルを（表1）の試料No.1に示した組成比で混合した。比較のため無コーティンググラファイト粉末（日本黒鉛（株）HAG-15）と前記シリコン樹脂ワニス、ビヒクルを（表1）の試料No.5に示した組成で混合し、それぞれをパイレックスガラス基板に、膜厚が200μmのメタルマスクを用いたスクリーン印刷機で印刷し、150℃、10分

(5)

特開平9-190873

乾燥した。

【0017】

8

*【表1】

*

wt%

| 成分 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------------|------|------|------|------|-----|
| ポリイソブレン樹脂 (TSR-115) 樹脂分：約50% | 7.7 | 13.3 | 23.5 | 13.3 | 5.7 |
| ニッケル被覆グラファイト粉 | 76.9 | 66.7 | 58.8 | 66.7 | — |
| グラファイト粉末 | — | — | — | 2.7 | 4.3 |
| 酸化ニッケル粉末 | — | 6.7 | 5.9 | 6.7 | — |
| 有機ビヒクル | 15.4 | 13.3 | 11.8 | 10.6 | — |

【0018】これを200℃-1時間 350℃-2時間の2段階プロファイルで焼成した。昇温速度は100℃/30分で行った。抵抗体のサイズは、20×20mm、厚み約300μmであった。このようにして作成し※

※た発熱体の抵抗値-温度特性の結果を(表2)の試料No.1、5にそれぞれ示した。

【0019】

【表2】

単位：Ω

| 測定温度 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------------|-------|-------|-------|------|-------|
| 25℃ | 0.168 | 0.78 | 2.31 | 4.75 | 14.39 |
| 50 ± 2 | 0.20 | 0.84 | 2.57 | 4.89 | 14.21 |
| 100 ± 5 | 0.26 | 0.98 | 2.90 | 5.05 | 13.67 |
| 150 ± 5 | 0.30 | 1.07 | 3.17 | 5.32 | 13.34 |
| 200 ± 5 | 0.37 | 1.24 | 3.56 | 5.49 | 13.18 |
| 250 ± 5 | 0.42 | 1.38 | 3.94 | 5.66 | 13.04 |
| 抵抗温度係数 25~250℃ ppm/℃ | +5667 | +3419 | +3136 | +851 | -417 |

【0020】表中抵抗温度係数はJIS規格C-560 ★【0021】

2に規定されている下記式にて算出した。

★

$$\text{抵抗温度係数 } \text{ppm}/^{\circ}\text{C} = \frac{R - R_0}{R_0} \times 1 / (t - t_0) \times 10^6$$

9

R : $t^{\circ}\text{C}$ における抵抗実測値 Ω
 R₀ : $t_0^{\circ}\text{C}$ における抵抗実測値 Ω
 t : 試験温度の実測値 $^{\circ}\text{C}$
 t₀ : 基準温度の実測値 $^{\circ}\text{C}$

(表1)の試料No.1の発熱体の抵抗温度係数は、

(表2)のNo.1に示したごとく、正の温度特性を示し、 $6600\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ と非常に大きなPTC特性が得られた。比較のために(表1)の試料No.5のグラファイトのみについてもそれは、(表2)のNo.5に示したごとく $-400\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ とNTC特性を示し予想通りであった。本抵抗膜はバイレックスガラスに強く接合しており、発熱体として作成し、最大表面温度 300°C で断続通電試験をしたが、発熱体膜の剥離やマイクロクラックは生じてなかった。本抵抗体は非常に抵抗温度係数が大きいので電源投入時に大きな電流が流れ温度が上昇すると抵抗値が大きくなり、完ぺきではないが温度制御を行うことを確認した。これは従来のグラファイトのみで形成した発熱体膜と正反対の特性であり、安全性の高い発熱体を提供できることが実証できた。

【0022】(実施例2)本発明の第二の実施例について、次に詳細を述べる。金属ニッケルがコーティングされたグラファイト粉末とシリコン樹脂ワニス(実施例1で記述のものと同じ)と酸化ニッケル粉末および有機ビヒクルを(表1)の試料No.2、3に示した割合で混合し、ペーストを作成した。試料No.2と3の違いはシリコン樹脂ワニスの添加量を変えたものである。このようにして作成したペーストを、バイレックスガラス基板上に厚さ $200\mu\text{m}$ の金属マスクを用い、スクリーン印刷機で印刷、抵抗体パターンを形成し、 150°C 、10分乾燥後、 200°C ・1時間- 350°C ・2時間、昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/30\text{分}$ で焼成し抵抗体膜を作成した。抵抗体のサイズは $20\times 20\text{mm}$ である。試料No.2、3の温度-抵抗値の関係は(表2)のNo.2、3に示した。

【0023】(表2)に示したごとく、酸化ニッケルを添加することにより抵抗値を増加することができ、また、シリコン樹脂ワニスの添加量でも抵抗値の制御ができることが確認できた。実際の発熱体を製造するときは、ペーストの抵抗値を希望値に合わせることは重要であり、これが出来ないと物は作れない。また、肝心な抵抗温度係数は $3000\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 程度のPTC特性を示し、安全性のある発熱体被膜を形成できるペーストであることが立証できた。また、実際の面状発熱体を作成して性能を調べたが何等問題なく使用できることがわかった。また、抵抗値調整のための添加粉末については、種々検討を重ねたが、次に示す材料であれば本実施例に示したのと同様の効果が得られることがわかった。その材料は、酸化珪素、酸化チタン、酸化ルテニウム、酸化銅や金属の窒化物、炭化物あるいは金属のシリサイドなどが有効であることが立証された。

(6)

特開平9-190873

10

【0024】(実施例3)本発明の第三の実施例について、次に詳細を述べる。

【0025】金属ニッケルを被覆したグラファイト粉末とシリコン樹脂ワニス(実施例1に記述したのと同じもの)と酸化ニッケル粉末に、金属被覆していないグラファイト粉末(日本黒鉛(株)製:商品名HAG-15)および有機ビヒクルを(表1)の試料No.4に示した組成比で混合しペースト化したものを、バイレックスガラス基板上に実施例1と同じ方法、条件で発熱体被膜を形成し、その特性を調べた。その結果を(表2)のNo.4に示した。即ち金属被膜なしのグラファイトを加えていない実施例1、2の発熱体被膜の抵抗温度係数は $3000\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 程度であったのが、本実施例の結果では $800\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ と低くなっており、この結果は無コーティングのグラファイト粉末を、金属コーティングしたグラファイト粉末に適量加えることにより、抵抗温度係数を自由に調整できることを示している。極端に言えば、抵抗温度係数が $0\sim 6000\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ の発熱体被膜を製造できることを確認したことである。

【0026】本実施例では全て金属ニッケル薄膜をコーティングしたグラファイト粉末について説明したが、空气中常温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲である程度の保護コーティングを施せば抵抗値変化の無い、かつ、電気の良導体で、その金属の融点が $5,600^{\circ}\text{C}$ 以上のものであれば、なんら制限されるものではないことは言うまでもない。それに該当する代表的金属としては、金、銀、ニッケル、白金、コバルト、アルミニウム、チタンなどがある。また、本実施例では基板材料にバイレックスガラスを用いたが、本材料の熱膨張係数は、 $32\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、その耐温度差特性において、約 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度差が基板に加わると基板は破壊される。

【0027】従って、より熱衝撃のきつい、かつ、より高い発熱温度を必要とする面状発熱体の基材には使用できず、より熱膨張係数の小さい基材を使用しなければならない。それに合致する材料としては、石英硝子(熱膨張係数: 5×10^{-7})や低熱膨張性結晶化硝子(熱膨張係数: 1.3×10^{-7})が適当であるが、それに適した発熱体被膜としては、実施例で示した材料よりさらに低熱膨張の被膜を形成する必要がある。それを満足するためには、グラファイト粉末をガラス状カーボン粉末に変更し、それに金属コーティングを施したものをを用いてペーストを作る必要がある。ガラス状カーボンの熱膨張係数は、 $20\sim 30\times 10^{-7}$ であり、グラファイト材料の約 $1/3$ の膨張係数値である。本ガラス状カーボン粉末に金属銀あるいはニッケルをコーティングしたものをを用いて本実施例に比して発熱体被膜を形成し、その特性を調べたが、表面にコーティングした金属被膜が、抵抗温度係数にほぼ関与するため、本実施例に近似したPTC特性を示した。また、日本電気硝子(株)製低熱膨張結晶化ガラス基板にガラス状カーボンを用いたペーストを用

11

いて発熱体被膜を作成し、実働試験を施したが基板からの発熱体被膜の剥離や抵抗値の変動等異常は起こさなかった。

【0028】

【発明の効果】以上のように金属薄膜をコーティングした炭素粉末を用いた発熱体被膜は、従来のグラファイトだけのものが示したNTC特性をPTC特性に変換することに成功し、火災や異常加熱の起こらない安全な発熱体被膜用材料およびその製造法を提供することができるようになった。また、絶縁体や半導体粉末を加えることによりPTC特性を大きく狂わすことなく発熱体被膜の抵抗値を自由に調節することができた。さらに、金属コー

(7)

特開平9-190873

12

ティングの施していないグラファイト粉末を金属コーティングを施した粉末に適量添加することにより、抵抗温度係数を自由に調整することが可能となった。これまで随分古くから特許公報上では多くのグラファイト系導電粒子を用いたものが開示されてきたが、その割には商品が出現していないのが現状であり、その大きな要因の一つに発熱体被膜がNTC特性を示し、その改善がなされなかったためと思われる。本発明によれば、従来のグラファイトを用いた面状発熱体を形成する多くの蓄積されたノウハウをそのまま適用し、安全で低価格の面状発熱体が提供できる。

10